

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014465527 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 2002-286230/200233

XRAM Acc No: C02-084140

New silicon polymers for photoconductive material, comprises repeating unit containing silicon and visible ray responding pi-conjugated unit in main chain and having nitro group side chain in the pi-conjugated unit

Patent Assignee: SUMITOMO ELECTRIC IND CO (SUME )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2001335639	A	20011204	JP 2000160108	A	20000530	200233 B

Priority Applications (No Type Date): JP 2000160108 A 20000530

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2001335639	A		8 C08G-077/60	

Abstract (Basic): JP 2001335639 A

NOVELTY - New silicon polymers comprise (I) a repeating unit containing silicon and a visible ray responding pi-conjugated unit in the main chain, and at least one nitro group as the side chain of the pi-conjugated unit.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for the following:

- (1) a method of preparing the silicon polymer; and
- (2) a photoconductive material comprising the silicon polymer.

USE - For photoconductive materials and non-linear optical materials.

ADVANTAGE - The silicon polymer has photoconductivity in the visible ray region and a light responding wavelength in a longer wavelength region.

pp; 8 DwgNo 0/3

Title Terms: NEW; SILICON; POLYMER; PHOTOCONDUCTIVE; MATERIAL; COMPRISE; REPEAT; UNIT; CONTAIN; SILICON; VISIBLE; RAY; RESPOND; PI; CONJUGATE; UNIT; MAIN; CHAIN; NITRO; GROUP; SIDE; CHAIN; PI; CONJUGATE; UNIT

Derwent Class: A26; A89

International Patent Class (Main): C08G-077/60

International Patent Class (Additional): C08G-061/12

File Segment: CPI

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2004 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

07107978    \*\*Image available\*\*

VISIBLE LIGHT CONDUCTIVE SILICON-BASED POLYMER AND PRODUCTION METHOD FOR  
THE SAME

PUB. NO.:        2001-335639 [JP 2001335639 A]

PUBLISHED:      December 04, 2001 (20011204)

INVENTOR(s):    KAKIMOTO MASAYA

TAKIGUCHI TOSHIHIKO

APPLICANT(s):   SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

APPL. NO.:       2000-160108 [JP 2000160108]

FILED:           May 30, 2000 (20000530)

INTL CLASS:      C08G-077/60; C08G-061/12

#### ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polymer having a visible light responding  $\pi$  conjugated system and silicon, which shows light conductivity with a high optical carrier generating efficiency in a main chain only by the polymer, responding light in a wide visible range without doping acceptor.

SOLUTION: A polymer has a repeating unit including the silicon atom and the visible light responding  $\pi$  conjugated system unit in the main chain, and the silicon-based polymer has at least one of a nitro group as a side chain of the  $\pi$  conjugated system unit.

COPYRIGHT: (C) 2001, JPO

?

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-335639

(P 2 0 0 1 - 3 3 5 6 3 9 A)

(43) 公開日 平成13年12月4日(2001.12.4)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C08G 77/60

C08G 77/60

4J032

61/12

61/12

4J035

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-160108(P 2000-160108)

(22) 出願日 平成12年5月30日(2000.5.30)

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 柿本 正也

大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号

住友電気工業株式会社大阪製作所内

(72) 発明者 滝口 敏彦

大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号

住友電気工業株式会社大阪製作所内

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 葆 (外1名)

Fターム(参考) 4J032 BA05 BB06

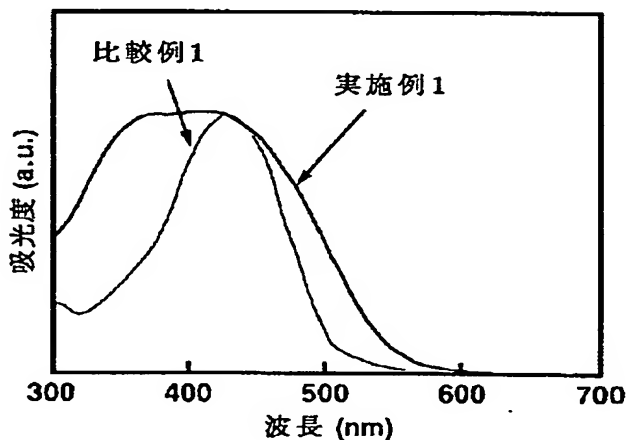
4J035 JA01 LB20

(54) 【発明の名称】 可視光伝導性ケイ素系高分子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 可視の広い領域の光に応答し、またアクセプタをドーピングしなくてもポリマーのみで高い光キャリア発生効率で光伝導性を示す主鎖にケイ素と可視応答性 $\pi$ 共役系を含む高分子を提供することである。

【解決手段】 主鎖にケイ素原子と可視応答性の $\pi$ 共役系ユニットを含む繰り返し単位を有する高分子であり、 $\pi$ 共役系ユニットの側鎖として少なくとも1つのニトロ基を有するケイ素系高分子。



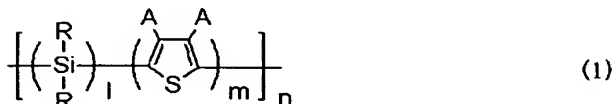
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 主鎖にケイ素原子と可視応答性の $\pi$ 共役系ユニットを含む繰り返し単位を有する高分子であり、 $\pi$ 共役系ユニットの側鎖として少なくとも1つのニトロ基を有するケイ素系高分子。

【請求項2】 主鎖にケイ素原子とオリゴチオフェンユニットを含む繰り返し単位を有する高分子であり、オリゴチオフェンユニットの側鎖として少なくとも1つのニトロ基を有するケイ素系高分子。

【請求項3】 一般式(1)：

【化1】



【式中、それぞれのRは、同一または異なって、水素原子、炭化水素基、またはアルコキシ基およびアミノ基などの感応基であり、それぞれのAは、同一または異なって、ニトロ基もしくは水素原子、lは1以上の数、mは1以上の数、nは2以上の数である。】で示される、繰り返し単位として主鎖にケイ素原子とオリゴチエニレン基を有する高分子であり、オリゴチオフェン部分の側鎖として少なくとも1つのニトロ基を有するケイ素系高分子。

【請求項4】 ビス(ハロゲン化チエニル)シラン化合物の両末端をトリアルキルスタニル化し、少なくとも1つのニトロ基を含むジハロチオフェン化合物と触媒の存在下反応させることを特徴とする請求項3に記載のケイ素系高分子の製造方法。

【請求項5】 請求項1～3のいずれかに記載のケイ素系高分子を用いた光伝導性材料。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光伝導性などに優れた新規なケイ素系高分子およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリシランに代表されるケイ素系高分子は、例えばセラミックス用プレカーサ、導電性材料、光伝導性材料(フォトコンダクタ)、非線形光学材料などの分野において応用が広く検討されており、興味深い材料となっている。

【0003】従来の技術では、ポリマー主鎖にケイ素のみを持つ各種のポリシランの合成、およびその特性が、例えばChem. Rev., 89(1989年), 1359 -, R. D. Miller and J. Michlの総説に報告されている。一方、主鎖にケイ素原子と $\pi$ 共役系を交互に持つケイ素系高分子も多数合成され、ポリシランと同様な応用が期待されている。例えば、石川満夫「新しい有機ケイ素ポリマー」、1991、19頁以降を参照できる。

【0004】これらのポリマーの光吸収は基本的に紫外域に限られ、その光伝導性などの感応波長も概ね紫外域に限られる。しかし、さらに最近では、これらの主鎖にケイ素原子と $\pi$ 共役系を交互に持つケイ素系高分子の中でも可視吸収を持つ大きな $\pi$ 共役系を導入することによって可視応答性や導電性を付与したものが報告されつつある。特に、主鎖にケイ素原子とオリゴチオフェンを持つケイ素系高分子が可視域に光吸収を持つことが、P. Chichart, et al., Chem. Mater., 3, 8 (1991)、S. H. Yi, et al., Synth. Metals, 58, 353 (1993)、K. Tanaka, et al., Organometallics, 13, 3496 (1994)、A. Kunai, et al., Organometallics, 15, 2000 (1996)などにその合成方法と共に述べられている。

【0005】本発明者は、ケイ素原子とオリゴチオフェンを主鎖に持つ上述のケイ素系高分子が、可視域の光を吸収し光キャリア発生することを見出し、さらにフラーレン(C<sub>60</sub>など)などのアクセプターをドーピングすることによって可視域での光キャリア発生効率が大きく向上することを見出しており、その発明は、特開平8-125249号公報に公開されているとともに、柿本他、日本化学会第69春季年会予稿集 2A143 (1995)、柿本他、日本化学会第70春季年会予稿集 1PB003 (1996)、同3S306 (1996)、およびM. Kakimoto et al., Macromolecules, 30, 7816 (1997)などで報告されている。

【0006】また、可視応答性 $\pi$ 共役系として両端にアセチレン(エチニル基)の着いたオリゴチオフェンを繰り返し単位に持つ新規なケイ素系高分子が、特開平10-045915号公報に公開されていると共に、M. Kakimoto et al., Macromolecules, 33, 760 (2000)などに報告しており、より長波長側での光伝導性応答とポリマーの熱架橋性などが示されている。

【0007】これらの従来技術では、オリゴチオフェンなどの導入により可視光領域での光伝導性が発現し、さらにフラーレンなどのアクセプタをドーピングすることによりその光キャリア発生効率が高められるなど画期的な発明ではあるが、光感応の範囲がオリゴチオフェンの吸収領域となるため、可視域でも長波長側の光に感応しない、もしくは感度が低いという問題点があった。また、吸収領域の波長においても高効率の光キャリア発生のためには、フラーレンなどのアクセプタのドーピングが必要であった。

【0008】

【本発明が解決しようとする課題】本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであり、その課題とするところは、可視の広い領域の光に応答し、またアクセプタをドーピングしなくてもポリマーのみで高い光キャリア発生効率で光伝導性を示す主鎖にケイ素と可視応答性 $\pi$ 共役系を含む高分子およびその製造方法を提供することである。

【0009】

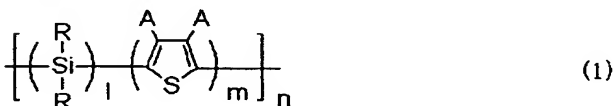
【課題を解決するための手段】本発明は、上記の課題を解決するものとして、主鎖にケイ素原子と可視応答性の $\pi$ 共役系ユニットを含む繰り返し単位を有する高分子であり、 $\pi$ 共役系ユニットの側鎖として少なくとも1つのニトロ基を有するケイ素系高分子を提供するものである。

【0010】さらには、主鎖にケイ素原子とオリゴチオフェンユニットを含む繰り返し単位を有する高分子であり、オリゴチオフェンユニットの側鎖として少なくとも1つのニトロ基を有するケイ素系高分子を提供するものである。ニトロ基はチオフェンに直接に結合していることが好ましい。

【0011】より具体的には、本発明は、一般式

(1) :

【化2】



【式中、それぞれのRは、同一または異なって、水素原子、炭化水素基、またはアルコキシ基およびアミノ基などの感応基であり、それぞれのAは、同一または異なって、ニトロ基もしくは水素原子、lは1以上の数、mは1以上の数、nは2以上の数である。】で示される、繰り返し単位として主鎖にケイ素原子とオリゴチエニレン基を有する高分子であり、オリゴチオフェン部分の側鎖として少なくとも1つのニトロ基を有するケイ素系高分子を提供するものである。

【0012】また、本発明は、ビス（ハロゲン化チエニル）シラン化合物（例えば、ビス（ハロゲン化チエニル）ジアルキルシラン化合物もしくはこれと類似する化合物）の両端ハロゲンをトリアルキルスズ化合物化した後、少なくとも1つのニトロ基を有するジハロゲン化チオフェン化合物と触媒の存在下反応させることを特徴とするケイ素系高分子の製造方法をも提供するものである。

【0013】「主鎖にケイ素と可視応答性の $\pi$ 共役系ユニットを含む繰り返し単位を有する高分子」とは、主鎖の繰り返し単位中に少なくとも1つのケイ素原子を含むものである。好ましくは高分子の主鎖連鎖中にSi- $\pi$ 共役系-Si結合を含んでいるものがよい。この理由は主鎖連鎖中に $\sigma$ - $\pi$ 共役系を存在させると、光照射時に生成したもしくは電極から注入された電荷（電子、もしくはホール）の移動が起こり易くなり、光伝導性・電導性の機能が好ましい方向に高められる。

【0014】高分子としては、具体的にはポリオリゴアリーレンシリレン、ポリオリゴアリーレンエチニレンシリレンなどが例示されるが、これらに限定されるものではない。また、オリゴチオフェンユニットに結合したニトロ基は強いアクセプタであり、電荷移動錯体を形成し

易くする作用があり、電気伝導性が向上する。

【0015】「オリゴチオフェンユニット」とは2つ以上のチオフェン環が連なった $\pi$ 共役系のことである。チオフェン環は相互に直接結合していることが好ましい。ユニット中のチオフェン環数は2~24、好ましくは3~8であり、オリゴチオフェンユニットはビチオフェン、ターチオフェン、クォーターチオフェン、ヘキシチオフェンなどである。連鎖の置換位置は2,5-位がその $\pi$ 共役性から好ましいが、これに限定される訳ではなく、3,4-位や2,3-位、2,4-位で連結されていても良い。また、本発明のケイ素系高分子は、オリゴチオフェンユニット以外の $\pi$ 共役系やその他の原子を含んでいても良い。

【0016】一般式(1)で示される具体的な高分子では、Rが炭化水素基である場合に、炭化水素基としては炭素数1~18のものが好適に用いられ、例えばアルキル基、アリール基、アラルキル基などが挙げられる。炭化水素基は、アルコキシ基などで置換されていてもよい。

【0017】アルキル基の炭素数は通常、1~18、好ましくは1~10、より好ましくは1~6（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、およびヘキシル基）である。アリール基の炭素数は、好ましくは6~18、より好ましくは6~10（例えば、フェニル基、ナフチル基）である。アラルキル基の炭素数は、好ましくは7~18、より好ましくは7~10（例えば、アニシル基、および $\beta$ -フェネチル基など）である。また、Rはアルコキシ基やアミノ基、トリアリルシリル基などの感応基であっても良い。

【0018】アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロピル基、n-ブトキシ基などがあり、アミノ基としては、N,N-ジメチルアミノ基、N,N-ジエチルアミノ基などがある。アミノ基は、一般に式： $-\text{NR}'$ で表され、式中、R'は通常、水素原子、1~18個の炭素原子を有する直鎖または分岐アルキル基、6~18個の炭素原子を有するアリール基、または7~24個の炭素原子を有するアラルキル基である。また、アルキル基、アリール基、アラルキル基の水素原子の一部をさらに別の感応基で置換してもよい。アミノ基の具体例としては、無置換のアミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ-n-プロピルアミノ基、ジ-n-ブチルアミノ基、ビス（トリメチルシリル）アミノ基、ジフェニルアミノ基、メチルフェニルアミノ基などが挙げられる。

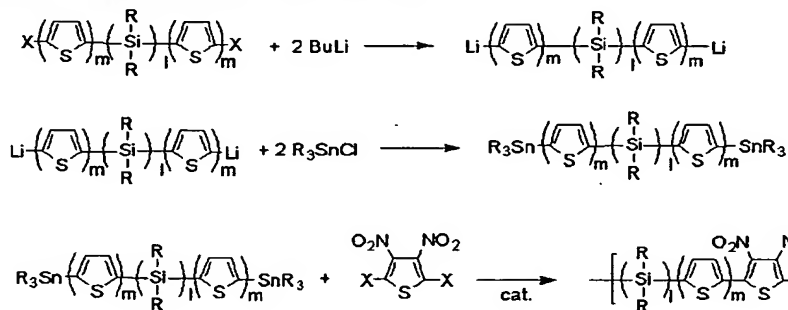
【0019】式(1)のケイ素系高分子は、高分子主鎖中のケイ素原子は少なくとも2以上であり、分子末端は、例えば水素、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、トリアルキルシリル基などの任意の基であってよい。

【0020】式(1)において、lは例えば、1~6、

特に1~3、特別には1~2であってよく、mは例えば3~24、特に3~8であってよく、nは例えば、2~100、000、特に10~1、000であってよい。本発明のケイ素系高分子は、末端同士が結合した環状高分子であってもよい。ケイ素系高分子の重量平均分子量は通常500~100万である(ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)分析、ポリスチレン換算)。

【0021】以上述べた中で、チオフェン環などのπ電子系に付いたニトロ基は、電子的には電子吸引性を示し、π共役電子系に対して何らかの作用を与える。この作用としては、π共役系への電子の部分的な移動などに伴う分子内電荷移動が起こる可能性もあり、光吸収の変化が予想される。本発明のケイ素系高分子は、光伝導性材料(フォトコンダクタ)、導電性材料、非線形光学材料などとして有用である。

【0022】本発明のケイ素系高分子は、ビス(ハロゲ



【0025】一般式(2)中、Si原子に結合するRは、水素原子、炭化水素基、またはアルコキシ基およびアミノ基などの感応基である。Si原子に結合するRの例は、式(1)において説明したものと同様のものである。また、Xは、ハロゲン原子であり、例えば、塩素、フッ素、臭素、ヨウ素などが挙げられ、好ましくは臭素およびヨウ素が用いられる。

【0026】また、R<sub>3</sub>Snは比較的活性なトリアルキルスタニル基であり、その中のアルキル基としては炭素数1~18のものが好適に用いられ、より好ましくは2~6であり、特に試薬の入手しやすさからトリ(n-ブチル)スタニル基もしくはトリメチルスタニル基が用いられる。一般式(2)において、lは例えば、1~6、特に1~2であってよく、それぞれのmは例えば1~4、特に1~2であってよく、nは例えば、1~100、000、特に10~1、000であってよい。

【0027】ここに示したようにトリアルキルスタニル化は、ビス(ハロゲン化チエニル)シラン化合物の両末端ハロゲンをリチウム化剤(例えば、n-ブチルリチウム)を用いて両末端リチオ化し、その後、トリアルキルスタニル化剤(例えば、トリアルキルクロスタナン)と反応させることによって行う。得られたビス(トリアルキルスタニルチエニル)シラン化合物にニトロ基のつ

ン化チエニル)シラン化合物の両末端をトリアルキルスタニル化し、少なくとも1つのニトロ基を含むジハロチオフェン化合物と触媒の存在下反応させることによって得られる。ビス(ハロゲン化チエニル)シラン化合物において、チオフェン環の数は、2以上であり、例えば、2~10であってよい。ニトロ基を含むジハロチオフェン化合物において、チオフェン環の数は、1であってよく、あるいは2以上、例えば、2~5(オリゴチオフェン)であってよい。

【0023】本発明は、ビス(ハロゲン化チエニル)シラン化合物の両末端をトリアルキルスタニル化し、ニトロ基のついたジハロπ電子系を触媒の存在下反応させる一般式(2)に示す反応により製造する方法を提供するものである。

【0024】一般式(2)：

【化3】

いたジハロチオフェン化合物(例えば、ニトロ基のついたジハロチオフェン)と触媒を加えて、加熱攪拌することによって反応させる。

【0028】式(2)の第1工程において、リチウム化剤の量は、ビス(ハロゲン化チエニル)シラン化合物1モルに対して、例えば2.0~2.2モルであってよい。式(2)の第2工程において、トリアルキルスタニル化剤の量は、リチオ化シラン化合物1モルに対して、例えば2.0~3.0モルであってよい。式(2)の第3工程において、ニトロ基のついたジハロチオフェン化合物の量は、ビス(トリアルキルスタニルチエニル)シラン化合物1モルに対して、例えば0.8~1.2モルであってよい。

【0029】式(2)における第1工程の反応温度は、-100~100℃、より好ましくは-100~-40℃であり、第2工程の反応温度は、-100~100℃である。第3工程の反応温度は、好ましくは20~150℃であり、一般的には使用した溶媒の還流温度が使用される。また、第1~3工程のそれぞれの反応時間は、例えば0.1~200時間程度である。

【0030】第3工程の反応終了後、蒸留水を加えて加水分解した後溶媒不溶の成分を除き、水層と油層を分液ロートで分離し、水層はクロロホルムなどの溶媒で抽

出し油層に加えた。得られたクロロホルム溶液を乾燥、濃縮した後、生成ポリマーを分別沈殿することによって、重量平均分子量500~100万程度〔ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)分析、ポリスチレン換算〕の目的の構造を持つケイ素系高分子が得られる。

【0031】上記反応に用いる溶媒としては、ヘキサン、ペンタン、ベンゼン、トルエンなどの炭化水素や、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)などのエーテル系溶媒などが用いられる。特に、ジエチルエーテル、THFが好適である。また、これらの溶媒を混合して用いることもできる。溶媒の量は、ビス(ハロゲン化チエニル)シラン化合物とビス(トリアルキルスタニルチエニル)シラン化合物(すなわち、両端トリアルキルスタニルオリゴチオフェン)の合計100重量部当たり、100~100000重量部であって良い。

【0032】第3工程における反応触媒としては、種々の種々のパラジウム触媒が好適に用いられ、より好ましくは、ジクロロビス(トリフェニルフォスフィン)パラジウムやテトラキス(トリフェニルフォスフィン)パラジウムが好適に用いられる。もちろん、パラジウム触媒だけに効果が限定されるわけではない。

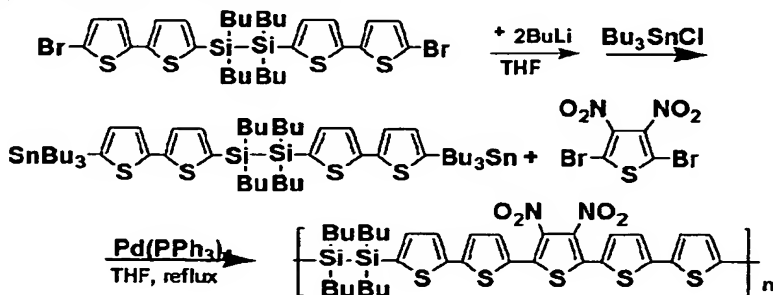
【0033】

【実施例】以下、実施例および比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定するものではない。

#### 【0034】実施例1

ポリ(テトラ(n-ブチル)ジシラニレン-3",4"-ジニトロキニンケ(2,5-チエニレン))の合成

1,2-ビス(5-(プロモ-2,2'-ビチエン-5'-イル)-1,1,2,2-テトラn-ブチル)ジシラン1.80g(2.33mmol)をアルゴンガス雰囲気下50mLの2口フラスコに入れ、乾燥THF20mLを加えて溶かした。-80℃に冷却し、1.6Mn-ブチルリチウムのヘキサン溶液3.06mL(4.89mmol)を滴下した後、冷却をやめそのまま磁気攪拌して温度が-30℃付近になっ



上記式中、Buはブチル基である。

#### 【0040】比較例1

ポリ(テトラブチルジシラニレンキニンケ(2,5-チエニレン))の合成

たところで、1.75g(約5.1mmol)のトリ(n-ブチル)クロロスタナン(n-Bu<sub>3</sub>SnCl)を滴下し、その後ゆっくり室温に戻した後、終夜攪拌した。

【0035】この溶液に、2,5-ジプロモ-3,4-ジニトロチオフェン0.81g(2.33mmol)とテトラキストリフェニルフォスフィンパラジウム(Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)0.10g(モノマーに対して約4.3mol%)を加えて良く攪拌し、20時間還流させた。室温に戻した後、水30mLで加水分解し、クロロホルムを加え分液ロートで分液して、水層をクロロホルムで抽出し、油層と合わせたものをエバポレータで濃縮した。得られた粗生成物をクロロホルム/エタノールで再沈精製した。

【0036】その結果、濃赤色粉末状のポリ(テトラ(n-ブチル)ジシラニレン-3",4"-ジニトロキニンケ(2,5-チエニレン))が1.22g(収率67%)得られた。ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)分析の結果求められた平均分子量は、ポリスチレン換算で、重量平均分子量Mw=13,000、分散Mw/Mn=2.0であった。

【0037】また、FT-IR分析の結果、1342cm<sup>-1</sup>と1536cm<sup>-1</sup>にニトロ基起因の吸収が見られ、得られた高分子中にニトロ基が導入されていることが確認できた。各種NMR分析、元素分析の結果は以下の通りである。

【0038】<sup>1</sup>H-NMR(in CDCl<sub>3</sub>): 0.90 - 1.38(m, 36H, n-butyl H), 7.06, 7.17, 7.33, 7.45(m, 8H, thienylene protons)ppm

<sup>13</sup>C-NMR(in CDCl<sub>3</sub>): 12.94, 13.67, 26.65, 26.68(n-butyl carbons), 124.5, 126.2, 126.6, 132.1, 133.3, 135.2, 136.0, 138.9, 140.7, 143.5(thienylenecarbon)s) ppm

<sup>29</sup>Si-NMR(in CDCl<sub>3</sub>): -20.60 ppm

Anal. Calcd for (C<sub>34</sub>H<sub>44</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>)<sub>n</sub>: C, 55.06; H, 5.65; N, 3.57; S, 20.47. Found: C, 54.52; H, 5.98; N, 3.00; S, 20.37%.

【0039】

【化4】

実施例1と同様に、1,2-ビス(5-(プロモ-2,2'-ビチエン-5'-イル)-1,1,2,2-テトラn-ブチル)ジシラン1.55g(2.0mmol)の両端をリチオ化した後、トリブチルスタニル化した溶液に、2,5-ジプロモチオフェ

ン0.484g (2.0mmol)とテトラキストリフェニルフォスフィンパラジウム( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ )0.10g (モノマーに対して約4.3mol%)を加えて良く攪拌し、20時間還流させた。同様の後処理を行い、オレンジ色粉末状の目的のポリ(テトラブチルジシラニレンクインケチエニレン)が0.97g (収率70%)得られた。

【0041】ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)分析の結果求められた平均分子量は、ポリスチレン換算で、重量平均分子量 $M_w=32,000$ 、分散 $M_w/M_n=3.2$ であった。各種NMRおよびIRスペクトルの結果は、文献記載のものと一致した。また、このポリマーのTHF溶液の吸収スペクトルを測定したところ、428nmに吸収極大を示した。

#### 【0042】実施例2

ポリ(ジブチルシリレン-3',4'-ジニトロ(2,5-ターチエニレン))の合成

ビス(プロモチエニル)ジブチルシラン0.933g (2.0mmol)を窒素雰囲気下50mLの2口フラスコに入れ、乾燥THF20mLを加え溶かした。-80℃に冷却し、n-ブチルリチウムのヘキサン溶液(4.2mmol)を滴下した後、0℃付近まで戻し30分間攪拌した。次にトリ(n-ブチル)クロロスタナン( $\text{n-Bu}_3\text{SnCl}$ )1.43g (4.4mmol)を滴下し、その後ゆっくり室温に戻した後、終夜攪拌した。

【0043】この溶液に、2,5-ジプロモ-3,4-ジニトロチオフェン0.664g (2.0mmol)とテトラキストリフェニルフォスフィンパラジウム( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ )0.100g (モノマーに対して約4.3mol%)を加えて良く攪拌し、約20時間還流させた。室温に戻した後、蒸留水を加えて加水分解し、液層と油層を分液漏斗で分離し、水層はクロロホルムで抽出して油層に加えた。得られたクロロホルム溶液を硫酸マグネシウムで乾燥し、エバポレータで濃縮した後、得られた粗生成物をクロロホルム/エタノールで再沈精製した。

【0044】その結果、黄土色オイル状のポリ(ジブチルシリレン-3',4'-ジニトロ(2,5-ターチエニレン))が0.57g (収率62%)得られた。ゲルパーミエーシ

ョンクロマトグラフィ(GPC)分析の結果求められた平均分子量は、ポリスチレン換算で、重量平均分子量 $M_w=26,000$ 、分散 $M_w/M_n=3.4$ であった。また、FT-IR分析の結果、1342 $\text{cm}^{-1}$ と1536 $\text{cm}^{-1}$ にニトロ基起因の吸収が見られ、得られた高分子中にニトロ基が導入されていることが確認できた。

#### 【0045】実施例3

ポリ(エトキシ-n-プロピルシリレン-3',4'-ジニトロ(2,5-ターチエニレン))の合成

ビス(プロモチエニル)エトキシ-n-プロピルシラン0.881g (2.0mmol)を窒素雰囲気下50mLの2口フラスコに入れ、乾燥THF20mLを加え溶かした。-80℃に冷却し、n-ブチルリチウムのヘキサン溶液(4.2mmol)を滴下した後、0℃付近まで戻し30分間攪拌した。次にトリ(n-ブチル)クロロスタナン( $\text{n-Bu}_3\text{SnCl}$ )1.43g (4.4mmol)を滴下し、その後ゆっくり室温に戻した後、終夜攪拌した。

【0046】この溶液に、2,5-ジプロモ-3,4-ジニトロチオフェン0.664g (2.0mmol)とテトラキストリフェニルフォスフィンパラジウム( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ )0.100g (モノマーに対して約4.3mol%)を加えて良く攪拌し、約20時間還流させた。室温に戻した後、蒸留水を加えて加水分解し、液層と油層を分液漏斗で分離し、水層はクロロホルムで抽出して油層に加えた。得られたクロロホルム溶液を硫酸マグネシウムで乾燥し、エバポレータで濃縮した後、得られた粗生成物をクロロホルム/エタノールで再沈精製した。

【0047】その結果、黒色オイル状沈殿のポリ(ジブチルシリレン-3',4'-ジニトロ(2,5-ターチエニレン))が0.57g (収率62%)得られた。ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)分析の結果求められた平均分子量は、ポリスチレン換算で、重量平均分子量 $M_w=4,000$ 、分散 $M_w/M_n=1.6$ であった。実施例1、2、3、比較例1を含め、他の合成例について、表1にまとめて示す。

#### 【0048】

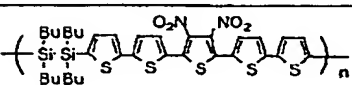
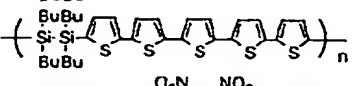
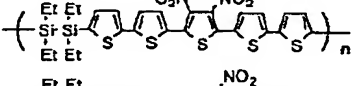
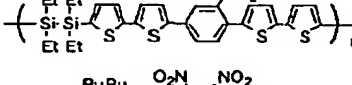
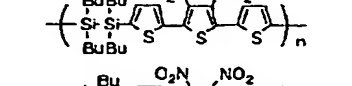
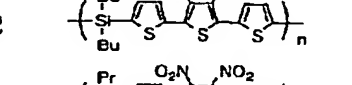
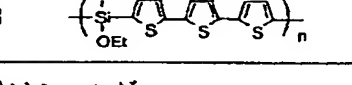
【表1】

10

20

30



	Polymer	yields (%)	Mw	Mw/Mn	$\lambda_{\max}$ (nm)
実施例 1		67	13,000	2.0	383, 420
比較例 1		70	32,000	3.2	428
			insoluble		
		35	9,800	2.2	337, (400)
		55	5,900	1.4	326, (400)
実施例 2		62	26,000	3.4	328, (400)
実施例 3		75	4,000	1.6	320, (400)

( ) はシオルダー

【0049】上記表中、Et はエチル基、Pr はプロピル基、Bu はブチル基を意味する。

#### 【0050】実施例 4

##### 光吸収スペクトルの測定

実施例 1、および比較例 1 で合成したポリマーについて THF 溶液から石英基板上にスピンコートして得られた薄膜の光吸収スペクトルを測定した結果を図 1 に示す。実施例 1 のポリマーも可視域に光吸収を持つことがわかり、このことから、可視光に応答する光伝導性材料などに利用可能であることがわかる。また、吸収端波長は比較例 1 の 490 nm から 540 nm 付近に長波長化した。

#### 【0051】実施例 5

##### 蛍光スペクトルの測定

実施例 1、比較例 1 で得られたポリマーを THF 溶液からスピンコートにより石英ガラス基板上に成膜した。この薄膜の蛍光スペクトルを 420 nm の光で励起して測定した結果を図 2 に示す。比較例 1 に対して、蛍光波長が大きく長波長化したことがわかった。

#### 【0052】実施例 6

##### 光伝導度の測定

実施例 1 で得られたポリ (テトラ (n-ブチル) ジシラニレン-3',4'-ジニトロキネン (2,5-チエニレン)) を、ITO (Indium Tin Oxide) を蒸着した石英基板上にトルエン溶液からスピンコートにより製膜し、厚み 3.4  $\mu$ m の薄膜を得た。この上に金を約 20 nm 蒸着した。これによって有効面積 0.017 cm<sup>2</sup> の素子を構成した。この試料の ITO 電極側を正バイアスとして 20 V の電圧を印加しながら、300 W のキセノン (Xe) ランプの光を分光した単色光を ITO 電極側から照射し、非照射時 (暗時) との電流値変化 (光電流値) を求め

た。この光電流密度の波長依存性を図 3 に示す (印加電界強度は  $6 \times 10^4$  V/cm)。

【0053】この結果より、このポリマーフィルムは可視域の光で光伝導性を示し、吸収端付近である 540 nm 付近に光電流値のピークを持つ光電流が得られることがわかった。同様に比較例 1 で得られたポリ (テトラエチルジシラニレンキネンチエニレン) で同様の素子を作製し光伝導度測定を行った結果、490 nm 付近に光電流値のピークを持つ波長依存性を示した。

【0054】すなわち、本発明のニトロ基を有するケイ素系高分子は、可視域で光伝導性を有し、その感応波長は対応するニトロ基のないケイ素系高分子より長波長化していることが示された。

#### 【0055】

【発明の効果】本発明のケイ素系高分子は、既存文献に記載のない新規高分子であるとともに、 $\pi$  共役系ユニット部分に付いたニトロ基の効果により、対応するニトロ基のないものと比較して、光吸収波長、および光伝導の感応波長、蛍光波長を長波長化することが可能となった。

【0056】また本発明のケイ素系高分子の製造方法によれば、主鎖にケイ素原子とオリゴチオフェンユニットを含む繰り返し単位を有する高分子であり、オリゴチオフェン部分に少なくとも 1 つのニトロ基を有するケイ素系高分子を製造することが可能になった。本発明におけるケイ素系高分子およびその製造方法は、可視応答性光電子材料や導電性材料、非線形光学材料などへの応用が可能であり、その工業的価値は極めて大きい。

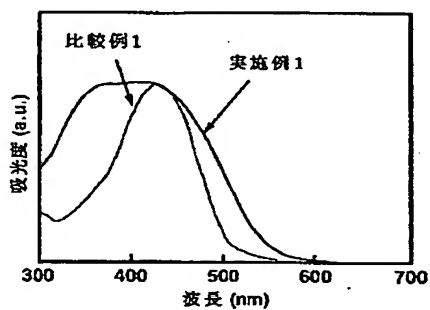
#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例 1、および比較例 1 で得られた可視応答性ケイ素系高分子の薄膜の光吸収スペクトルを示した

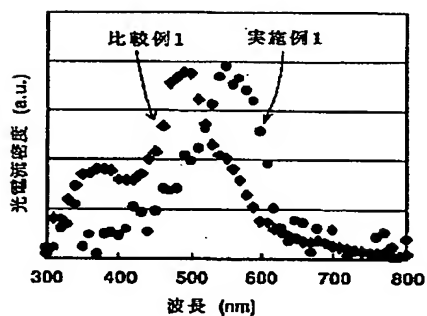
図である。

【図2】 実施例1、および比較例1で得られた可視応答性ケイ素系高分子の薄膜の蛍光スペクトルを示した図である（励起光波長は420 nm）。

【図1】



【図3】



【図3】 実施例1、および比較例1で得られた可視応答性ケイ素系高分子の光伝導性をサンドイッチ素子で評価した時の、光電流密度（任意単位）の波長依存性を示した図である。

【図2】

